

09/750,116  
WAK.071

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re patent application of

Katsumi MAEDA et al.

Serial No.: 09/750,116

Group Art Unit: 6329

Filing Date: December 29, 2000

Examiner: Rosemary E. Ashton

For: (METH) ACRYLATE DERIVATIVE, POLYMER AND PHOTORESIST  
COMPOSITION HAVING LACTONE STRUCTURE, AND METHOD FOR  
FORMING PATTERN BY USING IT

Commissioner of Patents  
Washington, D.C. 20231

RECEIVED  
MAR - 7 2002  
TC 1700

4

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT AND VERIFIED ENGLISH  
TRANSLATION**

Sir:

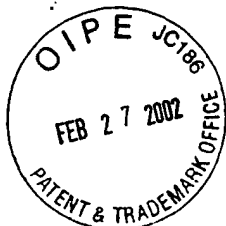
Submitted herewith is a certified copy of Japanese Application Number 10-188853 filed on July 3, 1998, and a verified English Translation upon which application the claim for priority is based.

Respectfully submitted,

Phillip E. Miller  
Registration No. 46,060

Date: 2/22/02

McGinn & Gibb, PLLC  
Intellectual Property Law  
8321 Old Courthouse Road, Suite 200  
Vienna, VA 22182-3817  
(703) 761-4100  
Customer No. 21254



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

"Ribbon Cut by Certification Branch"

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 7月 3日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第188853号

[ ST.10/C ]:

[ JP 1998-188853 ]

出 願 人

Applicant(s):

日本電気株式会社

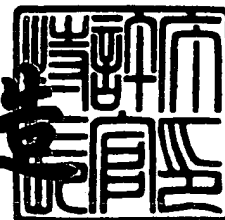
RECEIVED  
MAR - 7 2002  
TC 1700

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2002年 2月 8日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3005709

【書類名】 特許願

【整理番号】 34803049

【提出日】 平成10年 7月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/00  
C07D 307/00

【発明の名称】 ラクトン構造を有する（メタ）アクリレート誘導体、重  
合体、フォトレジスト組成物、及びそれを用いたパター  
ン形成方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 前田 勝美

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 岩佐 繁之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 中野 嘉一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 長谷川 悦雄

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070219

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 忠

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100100893

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015129

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【プルーフの要否】 要

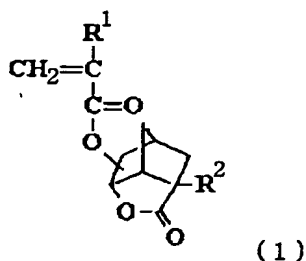
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ラクトン構造を有する（メタ）アクリレート誘導体、重合体、  
フォトレジスト組成物、及びそれを用いたパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式（1）で表される（メタ）アクリレート誘導体。

【化 1】

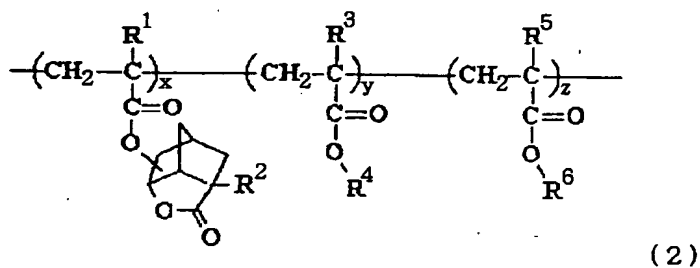


（上式において、 $R^1$ 、 $R^2$  は水素原子、またはメチル基を表す。）

【請求項 2】 請求項 1 記載の（メタ）アクリレート誘導体同士を重合、または請求項 1 記載の（メタ）アクリレート誘導体と他の重合性化合物とを共重合させて成ることを特徴とする重合体。

【請求項 3】 前記重合体が 一般式（2）で示され、重量平均分子量が 2000～200000 である請求項 2 記載の重合体。

【化 2】



（上式において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$  は水素原子またはメチル基、 $R^4$  は酸により分解する基、酸により分解する基を有する炭素数 7～13 の有橋環式炭化水素基、またはカルボキシ基を有する炭素数 7～13 の有橋環式炭化水素基、 $R^6$  は水素原子または炭素数 1～12 の炭化水素基を表す。x、y、z はそれぞれ

れ  $x + y + z = 1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$  を満たす任意の数である。) )

【請求項 4】 請求項 2 ないし 3 記載の重合体の 1 以上を 70～99.8 重量%、及び露光により酸を発生する光酸発生剤を 0.2～30 重量%含有するフォトレジスト組成物。

【請求項 5】 請求項 4 記載のフォトレジスト組成物を被加工基板上に塗布する工程、180～220 nm 以下の波長の光で露光する工程、バークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 6】 露光光が ArF エキシマレーザ光である請求項 5 記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な（メタ）アクリレート誘導体及びそれらの重合体に関わり、特に波長が 220 nm 以下の遠紫外光を露光光とするフォトレジスト材料に用いられる樹脂の製造に有用な化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイスに代表されるハーフミクロンオーダーの微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野では、デバイスのより一層の高密度化、高集積化の要求が高まっている。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。

【0003】

特に 0.18  $\mu$ m 以下の加工技術を必要とする 1 Gビット以上の集積度を持つ DRAM の製造には、ArF エキシマレーザ (193 nm) を用いたフォトリソグラフィの利用が最近考えられている [ドナルド C. ホッファーら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology)、9 巻 (3 号)、387 頁～397 頁 (1996 年)]。このため

ArF光を用いたフォトリソグラフィーに対応するレジスト材料の開発が望まれている。

【0004】

このArF露光用レジストの開発に際しては、レーザの原料であるガスの寿命が短いこと、レーザ装置自体が高価であるなどなどから、レーザのコストパフォーマンスの向上を満たす必要がある。このため、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化への要求が高い。

【0005】

レジストの高感度化の方法として、感光剤である光酸発生剤を利用した化学増幅型レジストがよく知られている。例えば代表的な例として、特開平2-27660号公報には、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアセナートとポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレン)の組み合わせからなるレジストが記載されている。このような化学増幅型レジストは現在KrFエキシマレーザ用レジストに広く用いられている[例えば、ヒロシ・イトー、C. グラント・ウィルソン、アメリカン・ケミカル・ソサイアティ・シンポジウム・シリーズ 242巻、11頁～23頁(1984年)]。化学増幅型レジストの特徴は、含有成分である光酸発生剤から光照射により発生したプロトン酸が、露光後の加熱処理によりレジスト樹脂などと酸触媒反応を起こすことである。このようにして光反応効率(一光子あたりの反応)が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在では開発されるレジストの大半が化学増幅型である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、ArFエキシマレーザ光に代表される220nm以下の短波長光を用いたリソグラフィーの場合、微細パターンを形成するためのレジストには従来の材料では満足できない新たな特性、すなわち220nm以下の露光光に対する高透明性とドライエッチング耐性が必要とされている。

【0007】

従来のg線(438nm)、i線(365nm)、KrFエキシマレーザ(2

48 nm) 用のフォトレジスト材料は主に樹脂成分としてノボラック樹脂またはポリ (P-ビニルフェノール) など構造単位中に芳香環を有する樹脂が利用されており、この芳香環のドライエッチング耐性により樹脂のエッチング耐性を維持できた。しかし、芳香環を有する樹脂は220 nm以下の波長の光に対する光吸収が極めて強い。そのため、レジスト表面で大部分の露光光が吸収され、露光光が基板まで透過しないため、微細なレジストパターンの形成ができず従来樹脂をそのまま220 nm以下の短波長光を用いたフォトリソグラフィーには適用できない。したがって、芳香環を含まず且つエッチング耐性を有し、220 nm以下の波長に対して透明なレジスト材料が切望されている。

## 【0008】

ArFエキシマレーザ光 (193 nm) に対し透明性をもち、なおかつドライエッチング耐性を持つ高分子化合物として、脂環族高分子であるアダマンチルメタクリレート単位を持つ共重合体 [武智ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology)、5巻 (3号)、439頁~446頁 (1992年)] やイソボルニルメタクリレート単位を持つ共重合体 [R. D. アレン (R. D. Allen) ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology)、8巻 (4号)、623頁~636頁 (1995年)、および9巻 (3号)、465頁~474頁 (1996年)] 等が提案されている。

## 【0009】

しかし、前者の樹脂において用いられている脂環基を有する (メタ) アクリレート誘導体は基板密着性を有する極性基 (例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基等) を有していない。このため脂環基を有するモノマーの単独重合体では、疎水性が強く被加工基板 (例えば、シリコン基板) との密着性が悪く、均一な塗布膜を再現性よく形成することは困難である。さらにドライエッチング耐性を有するアダマンタン含有残基、イソボルニル含有残基、又はメンチル含有残基単位中に露光前後での溶解度差を発現しうる残基を有していないので露光によりパター



ンを形成できない。そのため前者樹脂では $\alpha$ -ブチルメタクリレートやテトラヒドロメタクリレートなどの溶解度差を発揮しうるモノマーやメタクリル酸のような基板密着性を持つモノマーとの共重合体とすることにより初めてレジストの樹脂成分として利用できる。しかし、モノマー含有率は約50モル%必要であり、モノマー単位のドライエッチング耐性が著しく低いため、脂環基によるドライエッチング耐性効果が著しく低下し、耐ドライエッチング性樹脂としての実用性に乏しい。

【0010】

このため、220nm以下の光に対する光透明性が高く、エッチング耐性が高く、且つ基板密着性の向上した新しいレジスト用樹脂材料が切望されている。

【0011】

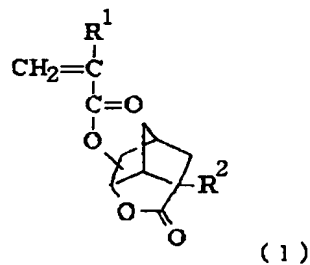
【課題を解決するための手段】

発明者は上記の目的を達成するため鋭意研究を行った結果、本発明を完成した。すなわち本発明は次のようである。

1. 一般式(1)で表わされる(メタ)アクリレート誘導体。

【0012】

【化3】



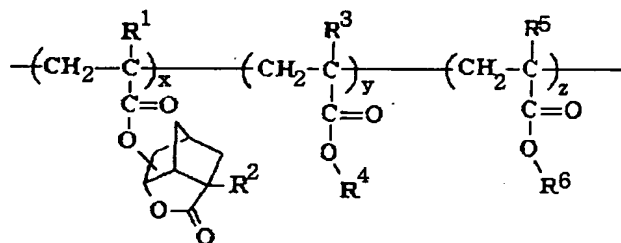
(上式において、 $R^1$ 、 $R^2$  は水素原子、またはメチル基を表わす。)

2. 上記1に記載の(メタ)アクリレート誘導体同士を重合、または上記1に記載の(メタ)アクリレート誘導体と他の重合性化合物とを共重合させて成ることを特徴とする重合体。

3. 前記重合体が一般式(2)で示され、重量平均分子量が2000~20000である上記2に記載の重合体。

【0013】

【化4】



(2)

(上式において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ は水素原子またはメチル基、 $R^4$ は酸により分解する基、酸により分解する基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基、またはカルボキシル基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基、 $R^6$ は水素原子または炭素数1～12の炭化水素基を表す。 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ $x+y+z=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ を満たす任意の数である。)

4. 上記2ないし3に記載の重合体の1以上を70～99.8重量%、及び露光により酸を発生する光酸発生剤を0.2～30重量%含有するフォトレジスト組成物。

5. 上記4に記載のフォトレジスト組成物を被加工基板上に塗布する工程、180～220nm以下の波長の光で露光する工程、ベークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも含むことを特徴とするパターン形成方法。

6. 露光光がArFエキシマレーザー光である上記5に記載のパターン形成方法。

【0014】

【発明の実施の形態】

一般式(1)において、 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子またはメチル基である。

【0015】

一般式(2)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ は水素原子またはメチル基である。 $R^4$ は酸により分解する基、酸により分解する基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基、またはカルボキシル基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基である。

## 【0016】

酸により分解する基の具体的な例は、*t*-ブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、3-オキシシクロヘキシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、8-メチル-8-トリシクロ [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] デシル基、または 1, 2, 7, 7-テトラメチル-2-ノルボルニル基、2-アセトキシメンチル基、2-ヒドロキシメンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシルエチル基等が挙げられるがこれらだけに限定されるものではない。

また酸により分解する基を有する炭素数 7~13 の有橋環式炭化水素基またはカルボキシル基を有する炭素数 7~13 の有橋環式炭化水素基の具体的な例は、表 1 に示すようなカルボキシル基またはエステル基を有するトリシクロ [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] デシルメチル基、トリシクロ [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] デシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、イソボルニル基、テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] ドデシル基、メチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] ドデシル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

## 【0017】

【表 1】

表 1

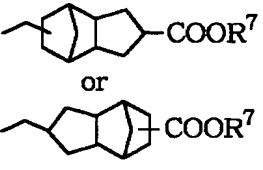
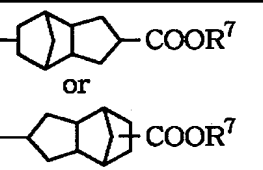
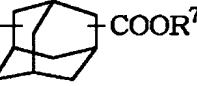
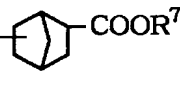
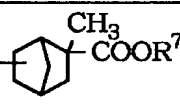
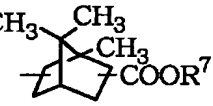
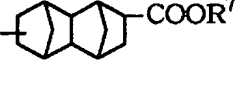
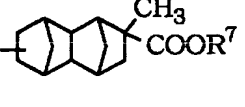
	基の化学構造
カルボキシ基またはエステル基を持つ トリシクロ [5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ] デシルメチル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つ トリシクロ [5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ] デシル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つ アダマンチル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つ ノルボルニル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つ メチルノルボルニル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つ イソボルニル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つ テトラシクロ [4.4.0.1 <sup>2,5</sup> .1 <sup>7,10</sup> ] ドデシル基	
カルボキシ基またはエステル基を持つ メチルテトラシクロ [4.4.0.1 <sup>2,5</sup> .1 <sup>7,10</sup> ] ドデシル基	

表 1 中の R<sup>7</sup> は酸により分解する基であり、具体的な例は、t-ブチル基、テ

トラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、3-オキソシクロヘキシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、8-メチル-8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル基、または1, 2, 7, 7-テトラメチル-2-ノルボルニル基、2-アセトキシメンチル基、2-ヒドロキシメンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシルエチル基等が挙げられるがこれらだけに限定されるものではない。

## 【0018】

R<sup>6</sup> は、水素原子または炭素数1~12の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

## 【0019】

前述のように本発明の一つは前記重合体と、光酸発生剤を含有するフोटレジスト用組成物である。本発明に用いる光酸発生剤は、400nm以下、好ましくは180nm~220nmの範囲の光照射により酸を発生する光酸発生剤であることが望ましく、なおかつ先に示した本発明の重合体とよりなる組成物が有機溶媒に十分に溶解し、かつその溶液がスピコートなどの製膜法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。

## 【0020】

使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー(Journal of the Organic Chemistry) 43巻、15号、3055頁~3058頁(1978年)に記載されているJ. V. クリベロ(J. V. Crivello)らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体、およびそれに代表される他のオニウム塩(例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩などの化合物)や、2, 6-ジニトロベンジルエステル類[O. ナラマス(O. Nal

amasu)ら、SPIEプロシーディング、1262巻、32頁(1990年)」、1、2、3-トリ(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン[タクミ ウエノら、プロシーディング・オブ・PME' 89、講談社、413~424頁(1990年)」、平5-134416号公開特許公報で開示されたスルホサクシンイミドなどがある。

【0021】

光酸発生剤の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常0.2~30重量部、好ましくは1~15重量部である。この含有率が0.2重量部以上で十分な感度を得られ、パターンの形成が容易となる。また30重量部以下であると、均一な塗布膜の形成が容易になり、さらに現像後には残さ(スカム)が発生しにくくなる。

【0022】

本発明の前記フオレジスト用組成物は溶液の形態で塗布する。これに用いる溶剤として好ましいものは、重合体と光酸発生剤からなる成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピコート法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。具体的には、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0023】

本発明のフォトレジスト組成物の「基本的な」構成成分は、上記の重合体と光酸発生剤であり、上記溶剤に溶かして使用するが必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

【0024】

【実施例】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

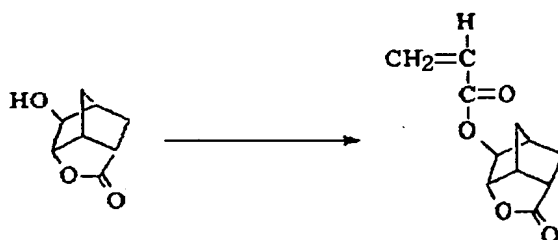
【0025】

実施例 1

5-Acryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone (一般式 (1) において、 $R^1$ 、 $R^2$  が水素原子であるアクリレート) の合成。

【0026】

【化 5】



5-Hydroxy-2,6-norbornanecarbolactone (H. B. Henbestら、J. Chem. Soc., 221-226頁(1959年)) 10g (0.0653mol)、N,N-ジメチルアニリン 9.49g、フェノチアジン 20mg を乾燥 THF 60ml に溶解し氷冷する。そこに塩化アクリロイル 6.5g を乾燥 THF 10ml に溶解したものを滴下する。氷冷下 2 時間、室温で 3 時間攪拌した後、濾液を減圧下濃縮する。残さにエーテル 250ml を加え、0.5N 塩酸 200ml、飽和食塩水、3% NaHCO<sub>3</sub> 水溶液 200ml、飽和食塩水、水の順に洗浄する。エーテル層を MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、エーテルを減圧下留去し、析出した白色結晶をヘキサン 80ml × 2 で洗浄することで目的物を 5.38g 得た (白色固体、収率 40%)。融点: 96℃; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 1.6

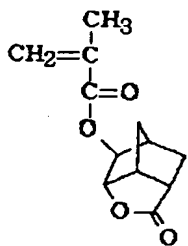
6 (1H, d)、1.78 (1H, d)、1.99-2.11 (2H, m)、2.53-2.62 (2H, m)、3.18-3.25 (1H, m)、4.59 (1H, d)、4.64 (1H, s)、5.89 (1H, dd)、6.11 (1H, dd)、6.43 (1H, dd) ; IR (KBr) 2880, 2980 ( $\nu$ C-H)、1712, 1773 ( $\nu$ C=O)、1618, 1630 ( $\nu$ C=C)、1186, 1205 ( $\nu$ C-O)  $\text{cm}^{-1}$

## 実施例2

5-Methacryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone (一般式(1)において、 $R^1$  がメチル基、 $R^2$  が水素原子であるメタクリレート)の合成。

【0027】

【化6】



塩化アクリロイルに代えてメタクリロイルクロリドを用いた以外は実施例1と同様にして合成した(収率20%)。 $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  1.62 (1H, d)、1.75 (1H, d)、1.92 (3H, s)、1.95-2.16 (2H, m)、2.53-2.66 (2H, m)、3.20-3.28 (1H, m)、4.59 (1H, d)、4.65 (1H, s)、5.62 (1H, dd)、6.10 (1H, dd) ; IR (KBr) 2880, 2982 ( $\nu$ C-H)、1715, 1780 ( $\nu$ C=O)、1630 ( $\nu$ C=C)、1156, 1178 ( $\nu$ C-O)  $\text{cm}^{-1}$

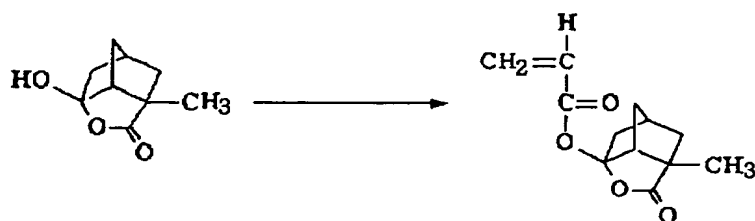
## 実施例3

2-Methyl-6-acryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone (一般式(1)において、 $R^1$  が水素原子、 $R^2$  がメチル基であるアクリレート)の合成。

【0028】



【化7】



5-Hydroxy-2,6-norbornanecarbolactoneに代えて6-hydroxy-2,6-norbornanecarbolactone (S. Beckmannら、Chem. Ber. 94巻、48-58頁(1961年))を用いた以外は実施例1と同様にして合成した(収率30%)。IR (KBr) 2880, 2982 ( $\nu$ C-H)、1716, 1774 ( $\nu$ C=O)、1619, 1629 ( $\nu$ C=C)、1188, 1208 ( $\nu$ C-O)  $\text{cm}^{-1}$ 。

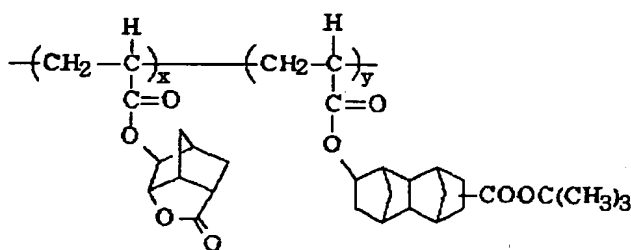
【0029】

実施例4

下記構造の重合体(一般式(2))において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ が水素原子、 $R^4$ が $\alpha$ -ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル基、 $x=0.7$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0$ の合成。

【0030】

【化8】



還流管を付けた100mlナスフラスコ中、実施例1で得たアクリレート2.5gと $\alpha$ -ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレート1.71gを乾燥テトラヒドロフラン23mlに溶解し、そこにAIBN 113mg (30m

$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )を加え、アルゴン雰囲気下  $60 \sim 65^\circ\text{C}$  で攪拌する。2 時間後放冷し、反応混合物をメタノール  $400 \text{ ml}$  に注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を  $1.98 \text{ g}$  得た (収率  $47\%$ )。この時の共重合比は<sup>1</sup>  $^1\text{H-NMR}$  の積分比から  $70:30$  であった ( $x=0.7$ ,  $y=0.3$ )。GPC 分析による重量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $10800$  (ポリスチレン換算)、分散度 ( $M_w/M_n$ ) は  $1.88$  であった。

【0031】

## 実施例 5、6

モノマーの仕込み比を変えた以外は実施例 4 と同様にして重合した。表 2 にモノマーの仕込み比、重合体の共重合比 ( $x/y$ )、得られた共重合体の重量平均分子量を示す。

【0032】

【表 2】

表 2

	仕込み比	$x/y$	重量平均分子量
実施例 5	0.5/0.5	0.49/0.51	13300
実施例 6	0.35/0.65	0.35/0.65	11500

## 実施例 7、8

AIBN の量 (濃度) を変えた以外は実施例 4 と同様にして重合した。表 3 に重合体の共重合比 ( $x/y$ )、得られた重合体の重量平均分子量等を示す。

【0033】

【表 3】

表 3

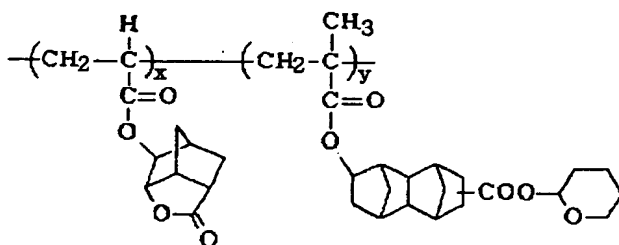
	AIBN濃度	x / y	重量平均分子量
実施例 7	5mmol · l <sup>-1</sup>	0.7 / 0.3	154000
実施例 8	70mmol · l <sup>-1</sup>	0.69 / 0.31	3200

実施例 9

下記構造の重合体（一般式（2）において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> が水素原子、R<sup>3</sup> がメチル基、R<sup>4</sup> がテトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2</sup>, 5.1<sup>7,10</sup>] ドデシル基、x = 0.7、y = 0.3、z = 0）の合成。

【0034】

【化 9】



t-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロドデシルメタクリレートを用いた以外は実施例 4 と同様にして合成した。収率 52%、Mw = 12000、Mw / Mn = 1.75。

【0035】

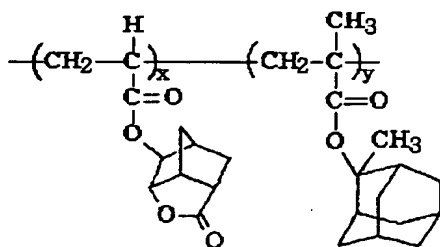
実施例 10

下記構造の重合体（一般式（2）において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> が水素原子、R<sup>3</sup> がメ

チル基、 $R^4$  が 2-メチル-2-アダマンチル基、 $x=0.7$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0$ ) の合成。

【0036】

【化10】



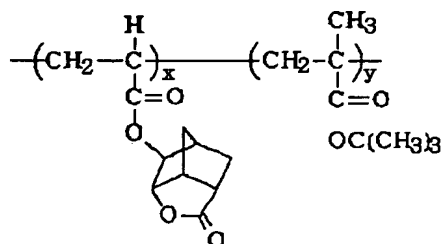
t-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートを用いた以外は実施例4と同様にして合成した。収率42%、 $M_w=9500$ 、 $M_w/M_n=1.96$

実施例11

下記構造の重合体（一般式（2）において、 $R^1$ 、 $R^2$  が水素原子、 $R^2$  がメチル基、 $R^4$  がt-ブチルメタクリレート、 $x=0.7$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0$ ) の合成。

【0037】

【化11】



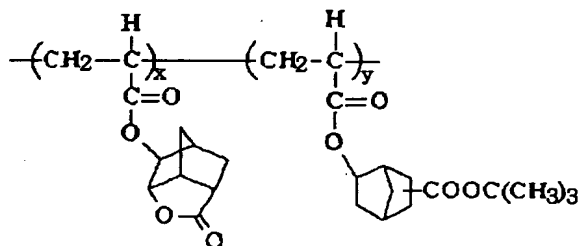
t-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、t-ブチルメタクリレートを用いた以外は実施例4と同様にして合成した。収率60%、 $M_w=8400$ 、 $M_w/M_n=1.74$

実施例12

下記構造の重合体（一般式（2）において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  が水素原子、 $R^4$  が  $t$ -ブトキシカルボニルノルボルニル基、 $x=0.7$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0$ ）の合成。

【0038】

【化12】



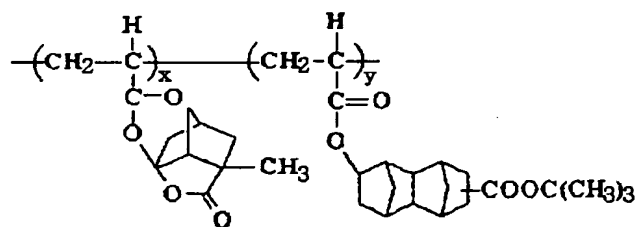
$t$ -ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、 $t$ -ブトキシカルボニルノルボルニルアクリレートを用いた以外は実施例4と同様にして合成した。収率44%、 $M_w=9100$ 、 $M_w/M_n=1.72$

実施例13

下記構造の重合体（一般式（2）において、 $R^1$ 、 $R^3$  が水素原子、 $R^2$  がメチル基、 $R^4$  が  $t$ -ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] ドデシル基、 $x=0.7$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0$ ）の合成。

【0039】

【化13】



実施例1で得たアクリレートに代えて、実施例3で得たアクリレートを用いた以外は実施例4と同様にして合成した。収率60%、 $M_w=11300$ 、 $M_w/M_n=1.88$ 。

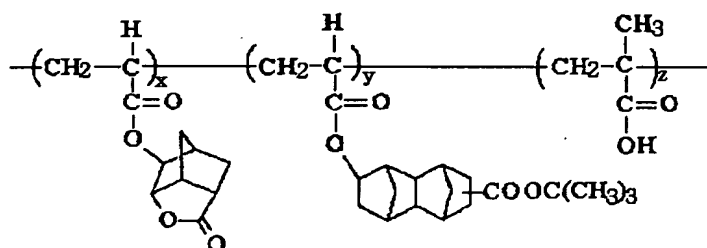
【0040】

実施例 14

下記構造の重合体（一般式（2）において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  が水素原子、 $R^4$  が  $\alpha$ -ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] ドデシル基、 $R^5$  がメチル基、 $R^6$  が水素原子、 $x=0.6$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0.1$ ）の合成。

【0041】

【化 14】



還流管を付けた 100 ml ナスフラスコ中、実施例 1 で得たアクリレート 3 g と  $\alpha$ -ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレート 2.39 g、メタクリル酸 0.207 g を乾燥テトラヒドロフラン 30 ml に溶解し、そこに AIBN 147 mg ( $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  加え、アルゴン雰囲気下 60~65℃で攪拌する。2 時間後放冷し、反応混合物をメタノール 500 ml に注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を 2.35 g 得た（収率 42%）。この時の共重合比は  $^1\text{H-NMR}$  の積分比から 60 : 30 : 10 であった ( $x=0.6$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0.1$ )。  $M_w=9700$ 、 $M_w/M_n=1.74$ 。

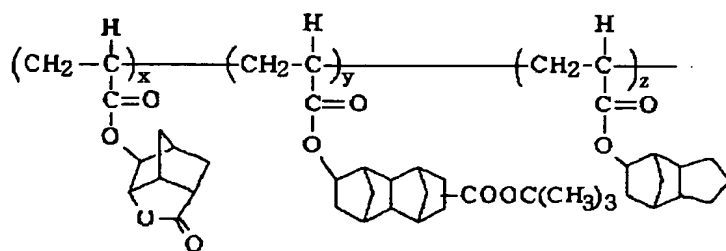
【0042】

実施例 15

下記構造の重合体（一般式（2）において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$  が水素原子、 $R^4$  が  $\alpha$ -ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] ドデシル基、 $R^6$  がトリシクロデシル基、 $x=0.6$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0.1$ ）の合成。

【0043】

【化 15】



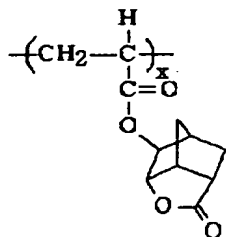
メタクリル酸に代えてトリシクロデシルアクリレート（日立化成工業（株）製、商品名FA-513A）を用いた以外は実施例14と同様にして合成した。収率57%、 $M_w = 13700$ 、 $M_w/M_n = 2.13$

#### 実施例 16

下記構造の重合体（一般式（2）において、 $R^1$ 、 $R^2$  が水素原子基、 $x^2 = 1$ 、 $y = z = 0$ ）の合成。

【0044】

【化 16】



還流管を付けた50mlナスフラスコ中、実施例1で得たアクリレート3gを乾燥テトラヒドロフラン16mlに溶解し、そこにAIBN79mg（30mmol・l-1）を加え、アルゴン雰囲気下60～65℃で攪拌する。1時間後放冷し、反応混合物をメタノール200mlに注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を1.8g得た（収率60%）。 $M_w = 7100$ 、 $M_w/M_n = 2.05$ 。

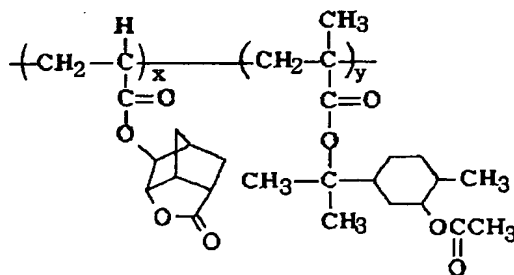
【0045】

#### 実施例 17

下記構造の重合体（一般式（2）において、 $R^1$ 、 $R^2$  が水素原子、 $R^3$  がメチル基、 $R^4$  が2-アセトキシメンチル基、 $x=0.7$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0$ ）の合成。

【0046】

【化17】



ターボトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、2-アセトキシメンチルメタクリレート（特願平08-335603号記載）を用いた以外は実施例4と同様にして合成した。収率52%、 $M_w=8600$ 、 $M_w/M_n=1.77$ 。

【0047】

#### 実施例18

（重合体のエッチング耐性の評価）

実施例5で得た重合体（樹脂）2gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに溶解し、次いで0.2 $\mu$ mのテフロンフィルターを用いてろ過した。次に3インチシリコン基板上にスピコート塗布し、90℃、60秒間ホットプレート上でベーキングを行い、膜厚0.7 $\mu$ mの薄膜を形成した。得られた膜を日電アネルバ製DEM451リアクティブイオンエッチング（RIE）装置を用いてCF<sub>4</sub>ガスに対するエッチング速度を測定した（エッチング条件：Power=100W、圧力=5Pa、ガス流量=30sccm）。その結果を表4に示す。同様に、実施例15で得た重合体（樹脂）についてもエッチング速度を測定した。比較例としてノボラックレジスト（住友化学社製PFI-15A）、KrFレジストのベース樹脂として使用されているポリ（p-ビニルフェノール）、および分子構造に有橋環式炭化水素基も持たない樹脂であるポリ



(メチルメタクリレート)塗布膜の結果も示す。なおエッチング速度はノボラックレジストに対して規格化した。

【0048】

【表4】

表4

	エッチング速度 (相対比)
実施例5	1.15
実施例15	1.15
ポリ (メチルメタクリレート)	1.9
ポリ (p-ビニルフェノール)	1.2
ノボラックレジスト (PFI-15A)	1

上記の結果から、本発明の重合体 (樹脂) は  $\text{CF}_4$  ガスに対するエッチング速度が遅く、ドライエッチング耐性に優れていることが示された。

【0049】

#### 実施例19

(重合体の透明性の評価)

実施例5で得た重合体 (樹脂) 2.5gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに溶解し、次いで0.2 $\mu\text{m}$ のテフロンフィルターを用い濾過した。次に3インチ石英基板上にスピコート塗布し、90℃、60秒間ホットプレート上でベーキングを行い、膜厚1 $\mu\text{m}$ の薄膜を形成した。この薄膜について、紫外可視分光光度系を用いてArFエキシマレーザー光の中心波長であ

る 193.4 nm における透過率を測定した。同様に、実施例 15 で得た重合体（樹脂）についても測定した。

透過率は実施例 5 で得た重合体が 54 % /  $\mu\text{m}$ 、実施例 15 の重合体が 55 % /  $\mu\text{m}$  であった。この結果から、本発明の重合体は、単層レジストとして利用可能な透明性を示すことを確認できた。

【0050】

実施例 20

（重合体を用いたレジストのパターニング評価）

下記の組成からなるレジストを調製した。

（a）重合体（実施例 5）：2 g

（b）光酸発生剤（トリフェニルスルホニウムトリフレート（TPS））：0.02 g

（c）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：11.5 g

上記混合物を 0.2  $\mu\text{m}$  のテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。4 インチシリコン基板上に上記レジストをスピコート塗布し、130℃ 1 分間ホットプレート上でバークし、膜厚 0.4  $\mu\text{m}$  の薄膜を形成した。そして窒素で充分パージされた密着型露光実験機中に成膜したウェハーを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通して ArF エキシマレーザ光を照射した。その後すぐさま 110℃、60 秒間ホットプレート上でバークし、液温 23℃ の 2.38% TMAH 水溶液で 60 秒間浸漬法による現像をおこない、続けて 60 秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去されポジ型のパターンが得られた。同様に実施例 15 で得た重合体を用いたレジストについても同様に評価した。表 5 に感度、および解像度の結果を示す。

【0051】

【表 5】

表 5

	解像度 ( $\mu\text{mL}/\text{S}$ )	感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )
実施例 5 の重合体を含有する レジスト	0.19	6.5
実施例 15 の重合体を含有する レジスト	0.20	7

以上の結果から、本発明の重合体を用いたフォトリソ材料は優れた解像特性を有することが分かった。またパターン剥がれなどの現象がなかったことから、基板密着性にも優れていることが確認できた。

【0052】

【発明の効果】

以上に説明したことから明らかなように、本発明の重合体はドライエッチング耐性、透明性に優れ、更に本発明の重合体を用いたレジスト材料は解像度、基板密着性に優れており、半導体素子製造に必要な微細パターン形成が可能である。

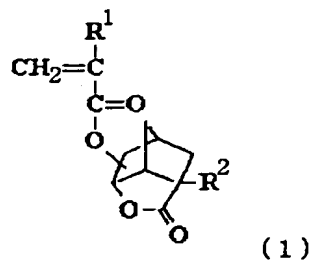
【書類名】 要約書

【要約書】

【課題】 220nm以下の光を用いたリソグラフィー用のフォトレジスト材料において露光光に対して透明性に優れ、かつエッチング耐性、基板密着性に優れたフォトレジスト用組成物を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で示されるラクトン構造を有する(メタ)アクリレート誘導体を含む高分子前駆体を重合して得られる重合体を含む組成物。

【化1】



(上式において、 $R^1$ 、 $R^2$  は水素原子、またはメチル基を表す。)

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
 【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100070219

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
 8階 若林国際特許事務所

【氏名又は名称】 若林 忠

【選任した代理人】

【識別番号】 100100893

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
 8階

【氏名又は名称】 渡辺 勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
 8階

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
 8階

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
 8階 若林国際特許事務所

【氏名又は名称】 伊藤 克博

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都港区芝五丁目7番1号  
氏 名 日本電気株式会社



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Re Japanese Patent Application of

Katsumi MAEDA et al.

Japanese Patent Application No. 188853/1998

Filing Date: July 3, 1998

for: "(METH)ACRYLATE DERIVATIVE, POLYMER AND PHOTORESIST  
COMPOSITION HAVING LACTONE STRUCTURE, AND METHOD FOR FORMING  
PATTERN BY USING IT "

VERIFICATION OF TRANSLATION

Honorable Commissioner of Patents and Trademarks  
Washington, D. C. 20231

Sir:

Mikio SUGIURA of 4-18-23, Kugenuma-Matsugaoka, Fujisawa-shi, Kanagawa, Japan, declares:

- (1) that I know well both the Japanese and English languages;
- (2) that I translated the above-identified Japanese Patent Application from Japanese to English;
- (3) that the attached English translation is a true and correct translation of the above-identified Japanese Patent Application to the best of my knowledge and belief; and
- (4) that all statements made of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true, and further that these statements are made with the knowledge that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under 18 USC 1001, and that such false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

February 21, 2002  
Date

*Mikio Sugiura*  
Mikio SUGIURA

[Document Name] Patent Application

[Docket Number] 34803049

[Filing Date] July 3, 1998

[To] Commissioner, Patent Office

[International Classification] C03F 7/00  
C07D 307/00

[Title of the Invention] (METH)ACRYLATE DERIVATIVE, POLYMER AND  
PHOTORESIST COMPOSITION HAVING LACTONE  
STRUCTURE, AND METHOD FOR FORMING  
PATTERN BY USING IT

[Number of Claim(s)] 6

[Inventor]

[Address or Domicile] c/o NEC Corporation, 7-1, Shiba 5-  
chome, Minato-ku, Tokyo

[Name] Katsumi MAEDA

[Inventor]

[Address or Domicile] c/o NEC Corporation, 7-1, Shiba 5-  
chome, Minato-ku, Tokyo

[Name] Shigeyuki IWASA

[Inventor]

[Address or Domicile] c/o NEC Corporation, 7-1, Shiba 5-  
chome, Minato-ku, Tokyo

[Name] Kaichiro NAKANO

[Inventor]

[Address or Domicile] c/o NEC Corporation, 7-1, Shiba 5-  
chome, Minato-ku, Tokyo

[Name] Etsuo HASEGAWA

[Applicant for Patent]

[Identification Number] 000004237

[Name or Appellation] NEC Corporation

[Agent]



[Identification Number] 100070219  
[Patent Attorney]  
[Name or Appellation] Tadashi WAKABAYASHI  
[Telephone Number] 03-3585-1882  
[Selected Agent]  
[Identification Number] 100100893  
[Patent Attorney]  
[Name or Appellation] Masaru WATANABE  
[Selected Agent]  
[Identification Number] 100088328  
[Patent Attorney]  
[Name or Appellation] Nobuyuki KANEDA  
[Selected Agent]  
[Identification Number] 100106138  
[Patent Attorney]  
[Name or Appellation] Masayuki ISHIBASHI  
[Selected Agent]  
[Identification Number] 100106297  
[Patent Attorney]  
[Name or Appellation] Katsuhiko ITO  
[Indication of Official Fees]  
[Advance Deposit Record Number] 015129  
[Amount Paid] ¥21,000  
[List of Materials Submitted]  
[Material Name] Specification 1  
[Material Name] Abstract 1  
[Number of General Power of Attorney] 9710078

[Title of the Invention] (METH)ACRYLATE DERIVATIVE,  
POLYMER AND PHOTORESIST COMPOSITION HAVING LACTONE  
STRUCTURE, AND METHOD FOR FORMING PATTERN BY USING IT  
[Claims]

$$\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ CH_2=C \\ | \\ C=O \\ | \\ O \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \quad \begin{array}{c} R^2 \\ | \\ C=O \\ | \\ O \end{array} \quad (1)$$

[Claim 2] A polymer which is obtained by polymerizing the (meth)acrylate derivative described in Claim 1, or copolymerizing the (meth)acrylate derivative described in Claim 1 with another polymerizable compound.

$$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_x- \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}^3 \\ | \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_y- \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_z- \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}^6 \\ | \\ \text{O} \end{array} \quad (2)$$

wherein  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^5$  are each a hydrogen atom or a methyl group;  $R^4$  is an acid-labile group, an alicyclic hydrocarbon group having 7 to 13 carbon atoms, which as an acid-labile group or an alicyclic hydrocarbon group having 7 to 13 carbon atoms, which as a carboxyl group,  $R^6$  is a hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1 to 12 carbon atoms; and  $x$ ,  $y$  and  $z$  are optional values which meet  $x + y + z = 1$ ,  $0 < x \leq 1$ ,  $0 \leq y < 1$  and  $0 \leq z < 1$ .

[Claim 4] A photoresist composition which comprises 70 to 99.8% by weight of the polymer described in Claim 2 or 3 and 0.2 to 30% by weight of a light acid generator for generating an acid by exposure.

[Claim 5] A method for forming a pattern which comprises a step of applying the photoresist material described in Claim 4 onto a substrate to be worked, a step of exposing the material to a light having a wavelength of 180 to 220 nm, a step of carrying out baking, and a step of performing development.

[Claim 6] The method for forming the pattern according to Claim 5 wherein the exposure light is an ArF excimer laser light.

[Detailed Explanation of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the present Invention belongs]

The present invention relates to a novel (meth)acrylate derivative, its polymer, particularly a

compound useful to manufacture a resin for use in a photoresist material in which a far ultraviolet light having a wavelength of 220 nm or less is used as an exposure light.

[0002]

[Prior Art]

In the field of the manufacture of various electron devices typified by semiconductor devices in which fine working of half-micron order is required, the further increase of density and integration of these devices has been demanded. Therefore, a photolithography technique required for the formation of fine patterns has been more and more strict.

[0003]

In particular, in the manufacture of DRAMs having an integration degree of 1 gigabit or more in which a working technique of 0.18  $\mu\text{m}$  or less is required, the utilization of photolithography in which an ArF excimer laser (193 nm) is used has been investigated in recent years [Donald C. Hoffa et al., "Journal of Photopolymer Science and Technology", Vol. 9, No. 3, p. 387-397 (1996)]. Accordingly, it has been desired to develop a resist material suitable for the photolithography in which the ArF light is used.

[0004]

In developing this resist for ArF exposure, it is

necessary to improve a cost performance of the laser, because a life span of a gas which is a raw material of the laser is short and a laser apparatus itself is expensive. Therefore, high resolution properties suitable for the fine working and the enhancement of sensitivity are strongly desired.

[0005]

As the resists having a heightened sensitivity, there are well known chemical amplification type resists in which a light acid generator as a photosensitive material is utilized. For example, as typical examples, resists comprising combinations of triphenylsulfonium hexafluoroacetate and poly(p-tert-butoxycarbonyloxy- $\alpha$ -methylstyrene) are mentioned in Japanese Patent Application Laid-Open No. 27660/1990. Such chemical amplification type resists are now widely used as resists for a KrF excimer laser [e.g., Hiroshi Ito, C. Grant Wilson, "American Chemical Society Symposium Series", Vol. 242, p. 11-23 (1984)]. The chemical amplification type resists are characterized in that a proton acid generated from the light acid generator as a contained component by light irradiation gives rise to an acid catalytic reaction with a resist resin or the like by a heat treatment after exposure. As understood from the above, in the chemical amplification type resist, there can be achieved a much higher sensitivity as compared with a

conventional resist having a photoreactive efficiency (a reaction per photon) of less than 1. Nowadays, most of the developed resists are of the chemical amplification type.

[0006]

[Problems to be solved in the Invention]

However, in the case of the lithography in which a short wavelength light of 220 nm or less typified by an ArF excimer laser is used, the resists for forming fine patterns are required to possess novel characteristics which the conventional material cannot satisfy, i.e., a high transparency and a dry etching resistance to an exposure light of 220 nm or less.

[0007]

A conventional photoresist material for g-line (438 nm), i-line (365 nm) or the KrF excimer laser (248 nm) utilizes a resin such as a novolak resin or a poly(p-vinylphenol) in which an aromatic ring is present in a structural unit. The dry etching resistance of this aromatic ring enables the etching resistance of the resin to be maintained. However, the resin having the aromatic ring extremely strongly absorbs a light having a wavelength of 220 nm or less. Therefore, most of the exposure light is absorbed on the surface of the resist, and so the exposure light cannot reach a substrate, with the result that the fine resist pattern cannot be formed.

For this reason, the conventional resin cannot be directly applied to the photolithography in which a short wavelength light of 220 nm or less is used. Accordingly, a negative photoresist material is now desired which contains no aromatic ring, has the etching resistance, and is transparent to the wavelength light of 220 nm or less.

[0008]

As polymeric compounds having the transparency to the ArF excimer laser (193 nm) and the dry etching resistance, there have been suggested copolymers each having an adamantyl methacrylate unit which are alicyclic polymers [Takechi et al., "Journal of Photopolymer Science and Technology", Vol. 5, No. 3, p. 439-446 (1992)] and copolymers each having an isobornyl methacrylate unit [R. D. Allen et al., "Journal of Photopolymer Science and Technology", Vol. 8, No. 4, p. 623-636 (1995) and Vol. 9, No. 3, p. 465-474 (1996)].

[0009]

However, the (meth)acrylate derivative having an alicyclic group which is used in the former resin does not have any polar group having adhesive properties to a substrate (e.g., a carboxyl group or a hydroxyl group). Therefore, a homopolymer of a monomer having the alicyclic group is strongly hydrophobic and poor in the adhesive properties to the substrate to be worked (e.g.,

a silicon substrate), and so it is difficult to form a homogeneous coating film with a high reproducibility. Furthermore, the former resin does not have a residue capable of expressing a solubility difference before and after exposure in an adamantane-including residue, an isobornyl-including residue or a menthyl-including residue unit having the dry etching resistance, and therefore, any pattern cannot be formed by the exposure. Thus, the former resin can be utilized as the resin component of the positive resist only by forming a copolymer of the former resin itself with a comonomer such as t-butyl methacrylate or a tetrahydropyranyl-methacrylate capable of exerting the solubility difference, or a comonomer such as methacrylic acid having the adhesive properties to the substrate. However, a content of the comonomer is required to be about 50 mol%, and the dry etching resistance per comonomer is noticeably low, so that a dry etching resistance effect by the aliphatic group noticeably deteriorates. Accordingly, the former resin is less practical as the resin having the dry etching resistance.

[0010]

Thus, a novel resin material for resist which has excellent transparency to an exposure light having a wavelength of 220 nm or less, has excellent etching resistance and as improved adhesive properties to a



substrate is strongly desired.

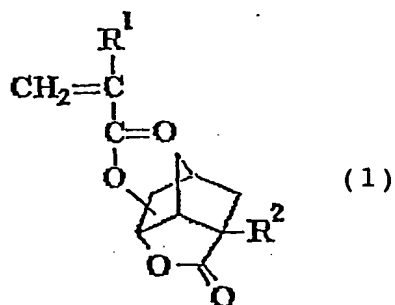
[0011]

[Means for solving the Problems]

The inventors have strongly carried out experiments in order to achieve the above object, and thus completed the present invention. The present invention is as follows:

1. A (meth)acrylate derivative represented by the formula (1):

[0012]

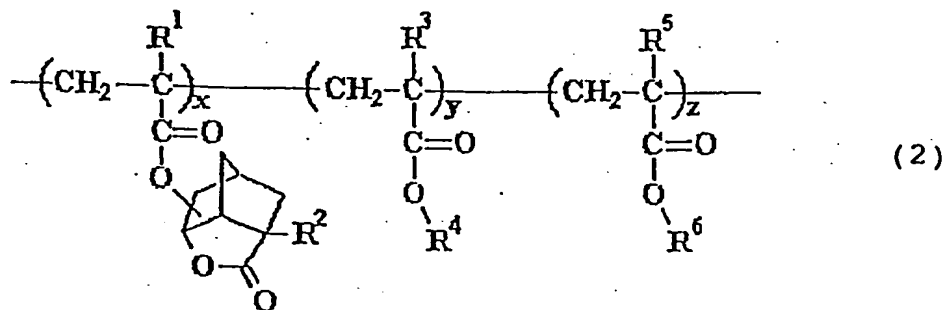


wherein  $R^1$  and  $R^2$  are each a hydrogen atom or a methyl group.

2. A polymer which is obtained by polymerizing the (meth)acrylate derivative described in Claim 1, or copolymerizing the (meth)acrylate derivative described in Claim 1 with another polymerizable compound.

3. The polymer according to Claim 2 which is represented by the formula (2) and has a weight-average molecular weight of 2000 to 200000:

[0013]



wherein  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  and  $\text{R}^5$  are each a hydrogen atom or a methyl group;  $\text{R}^4$  is an acid-labile group, an alicyclic hydrocarbon group having 7 to 13 carbon atoms, which as an acid-labile group or an alicyclic hydrocarbon group having 7 to 13 carbon atoms, which as a carboxyl group,  $\text{R}^6$  is a hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1 to 12 carbon atoms; and  $x$ ,  $y$  and  $z$  are optional values which meet  $x + y + z = 1$ ,  $0 < x \leq 1$ ,  $0 \leq y < 1$  and  $0 \leq z < 1$ .

4. A photoresist composition which comprises 70 to 99.8% by weight of the polymer described in Claim 2 or 3 and 0.2 to 30% by weight of a light acid generator for generating an acid by exposure.

5. A method for forming a pattern which comprises a step of applying the photoresist material described in Claim 4 onto a substrate to be worked, a step of exposing the material to a light having a wavelength of 180 to 220 nm, a step of carrying out baking, and a step of performing development.

6. The method for forming the pattern according to Claim 5 wherein the exposure light is an ArF excimer

laser light.

[0014]

[Embodiments for carrying out the Invention]

In the above-mentioned formula (1),  $R^1$  and  $R^2$  are each a hydrogen atom or a methyl group.

[0015]

In the above-mentioned formula (2),  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^5$  are each a hydrogen atom or a methyl group;  $R^4$  is an acid-labile group, an alicyclic hydrocarbon group having 7 to 13 carbon atoms, which has an acid-labile group, an alicyclic hydrocarbon group having 7 to 13 carbon atoms, which has a carboxyl group.

[0016]

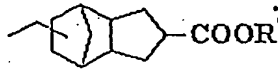
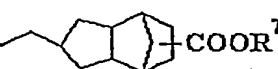
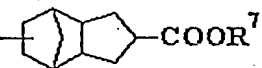

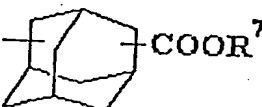
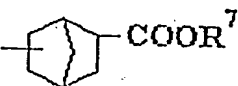
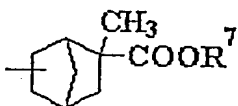
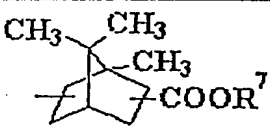

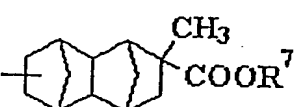
Typical examples of the acid-labile group include, but are not limited to, a t-butyl group, a tetrahydropyran-2-yl group, a tetrahydrofuran-2-yl group, a 4-methoxytetrahydropyran-4-yl group, a 1-ethoxyethyl group, a 1-butoxyethyl group, a 1-propoxyethyl group, a 3-oxocyclohexyl group, a 2-methyl-2-adamantyl group, a 8-methyl-8-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decyl group, a 1,2,7,7-tetramethyl-2-norbornyl group, a 2-acetoxymethyl group, a 2-hydroxymethyl group and a 1-methyl-1-cyclohexylethyl group.

Typical examples of the alicyclic hydrocarbon group having 7 to 13 carbon atoms which has an acid-labile group alicyclic hydrocarbon group having 7 to 13 carbon

atoms which has the carboxyl group include, but are not limited to, a tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decylmethyl group, a tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decyl group, an adamantyl group, a norbornyl group, a methylnorbornyl group, an isobornyl group, a tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]dodecyl group and a methyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]dodecyl group having the carboxyl group or an ester group as shown in Table 1.

[0017]

Table 1

	Chemical Structure of Group
Tricyclo[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]decylmethyl group having the carboxyl group or the ester group	 or 
Tricyclo[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]decyl group having the carboxyl group or the ester group	 or 
Adamantyl group having the carboxyl group or the ester group	
Norbornyl group having the carboxyl group or the ester group	
Methylnorbornyl group having the carboxyl group or the ester group	
Isobornyl group having the carboxyl group or the ester group	
Tetracyclo[4.4.0.1 <sup>2,5</sup> .1 <sup>7,10</sup> ]dodecyl group having the carboxyl group or the ester group	
Methyltetracyclo[4.4.0.1 <sup>2,5</sup> .1 <sup>7,10</sup> ]dodecyl group having the carboxyl group or the ester group	

R<sup>7</sup> in Table 1 is a hydrogen atom or an acid-labile group, and typical examples of the latter group include, but are not limited to, a t-butyl group, a tetrahydropyran-2-yl group, a tetrahydrofuran-2-yl group, a 4-methoxytetrahydropyran-4-yl group, a 1-ethoxyethyl group, a 1-butoxyethyl group, a 1-propoxyethyl group, a 3-oxocyclohexyl group, a 2-methyl-2-adamantyl group, a 8-methyl-8-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decyl group, a 1,2,7,7-tetramethyl-2-norbornyl group, a 2-acetoxymethyl group, a 2-hydroxymethyl group and a 1-methyl-1-cyclohexylethyl group.

[0018]

R<sup>6</sup> is a hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1 to 12 carbon atoms, and typical examples include, but are not limited to, a methyl group, an ethyl group, a n-propyl group, an isopropyl group, a n-butyl group, an isobutyl group, a t-butyl group, a cyclohexyl group, a tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] decyl group, an adamantyl group, a norbornyl group, an isobornyl group, and a tetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]dodecyl group.

[0019]

As described above, one of the present invention is a photoresist composition which comprises the above described polymer and a photo-acid generator.

A photo-acid generator which can be used in the present invention is suitably a photo-acid generator

which can generate an acid by the irradiation of a light of 400 nm or less, preferably in the range of 180 nm to 220 nm, and any photo-acid generator is acceptable, so long as a mixture of the photo-acid generator, the polymer of the present invention and the like can be sufficiently dissolved in an organic solvent and this solution is capable of forming a homogeneous coating film by a film formation method such as spin coat. The photo-acid generators may be used singly or in the form of a mixture of two or more thereof.

[0020]

Examples of the usable photo-acid generator include derivatives of triphenylsulfonium salts, other onium salts thereof (e.g., compounds such as sulfonium salts, iodonium salts, phosphonium salts, diazonium salts and ammonium salts), 2,6-dinitrobenzyl esters [O. Nalamasu et al., "SPIE Proceeding", Vol. 1262, p. 32 (1990)], 1,2,3-tri(methanesulfonyloxy)benzene [Takumi Ueno et al., "Proceeding of PME'89", Kodansha, p. 413-424 (1990)], and sulfosuccinimide disclosed in Japanese Patent Application Laid-Open No. 5-134416.

[0021]

A content of the photo-acid generator is usually in the range of 0.2 to 30 parts by weight, preferably 1 to 15 parts by weight with respect to 100 parts by weight of the total constitutional components including the light

acid generator itself.

If this content of the photo-acid generator is less than 0.2 part by weight, the sensitivity of the present invention noticeably deteriorates, and the formation of a pattern is difficult. Conversely, if it is more than 30 parts by weight, some problems occur. For example, it is difficult to form a homogeneous coating film, and after development, a scum is easily generated.

[0022]

The above photoresist composition of the present invention is applied as a form of solution. As the preferable solvent to be used, any solvent is acceptable, so long as it can sufficiently dissolve the components of the resin, the photo-acid generator and the polyhydric alcohol, and from the resultant solution, the homogeneous coating film can be formed in a manner such as spin coat. Furthermore, the solvents may be used singly or in the form of a mixture of two or more thereof.

Typical examples of the solvent include, but are not limited to, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, methyl cellosolve acetate, ethyl cellosolve acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, methyl lactate, ethyl lactate, 2-methoxybutyl acetate, 2-ethoxyethyl acetate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, methyl 3-methoxypropionate, ethyl 3-methoxypropionate, N-methyl-2-pyrrolidinone,



cyclohexanone, cyclopentanone, cyclohexanol, methyl ethyl ketone, 1,4-dioxane, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monoisopropyl ether, diethylene glycol monomethyl ether and diethylene glycol dimethyl ether.

[0023]

The fundamental constituents of the photoresist composition of the present invention are the above polymer and the photo-acid generator, and are used by dissolving the composition in the above solvent, if necessary, other additives such as a surface active agent, a dyestuff, a stabilizer an applicable improver and a dye may be added thereto.

[0024]

[Examples]

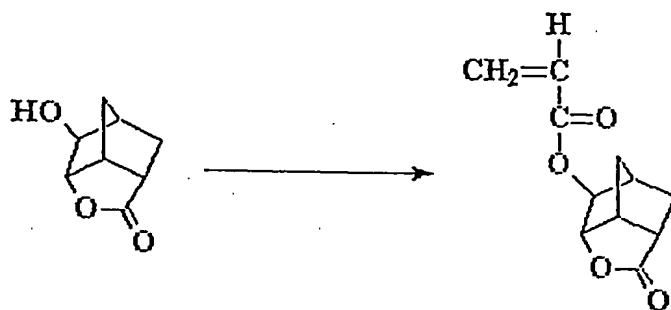
Next, the present invention will be described in more detail in accordance with examples, but the scope of the present invention should not be limited at all by these examples.

[0025]

Example 1

Synthesis of 5-acryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone [an acrylate having the formula (1) in which  $R^1$  and  $R^2$  are hydrogen atoms:

[0026]



10 g (0.0653 mol) of 5-hydroxy-2,6-norbornanecarbolactone [H. B. Henbest et al., J. Chem. Soc., p. 221-226 (1959)], 9.49 g of N,N-dimethylaniline and 20 mg of phenothiazine were dissolved in 60 ml of dry THF, followed by ice-cooling. To the mixture, a solution obtained by dissolving 6.5 g of acryloyl chloride in 10 ml of dry THF was added dropwise. After stirring for 2 hours under ice-cooling and for 3 hours at room temperature, a filtrate was concentrated under reduced pressure. Afterward, 250 ml of ether were added to the resultant residue, and the solution was then washed with 200 ml of 0.5 N hydrochloric acid, saturated saline, 200 ml of an aqueous 3% NaHCO<sub>3</sub> solution, saturated saline and water in this order. The ether layer was dried over MgSO<sub>4</sub>, and ether was then distilled off under reduced pressure. The precipitated white crystals were washed twice with 80 ml of hexane, thereby obtaining 5.38 g of the desired product (white solid, yield = 40% and melting point = 96°C).

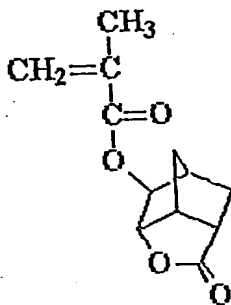
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 1.66 (1H, d), 1.78 (1H, d), 1.99-2.11 (2H, m), 2.53-2.62 (2H, m), 3.18-3.25 (1H, m), 4.59

(1H, d), 4.64 (1H, s), 5.89 (1H, dd), 6.11 (1H, dd), 6.43 (1H, dd); IR (KBr) 2880, 2980 ( $\nu$ C-H), 1712, 1773 ( $\nu$ C=O), 1618, 1630 ( $\nu$ C=C), 1186, 1205 ( $\nu$ C-O)  $\text{cm}^{-1}$

### Example 2

Synthesis of 5-methacryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone [a methacrylate represented by the formula (1) wherein  $\text{R}^1$  is a methyl group and  $\text{R}^2$  is a hydrogen atom]:

[0027]



The desired product was synthesized by the same procedure as in Example 1 except that acryloyl chloride was replaced with methacryloyl chloride (yield = 20%).

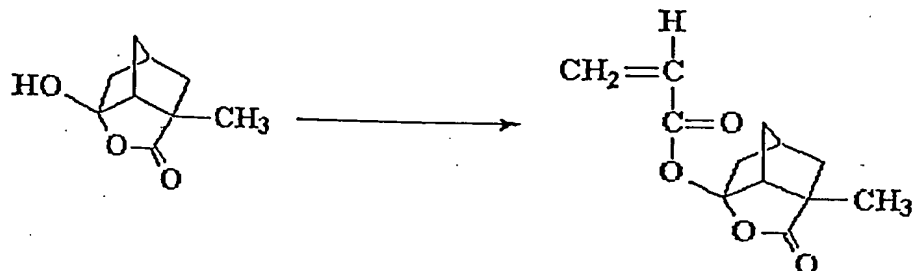
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.62 (1H, d), 1.75 (1H, d), 1.92 (3H, s), 1.95-2.16 (2H, m), 2.53-2.66 (2H, m), 3.20-3.28 (1H, m), 4.59 (1H, d), 4.65 (1H, s), 5.62 (1H, dd), 6.10 (1H, dd); IR (KBr) 2880, 2982 ( $\nu$ C-H), 1715, 1780 ( $\nu$ C=O), 1630 ( $\nu$ C=C), 1156, 1178 ( $\nu$ C-O)  $\text{cm}^{-1}$

### Example 3

Synthesis of 2-methyl-6-acryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone [an acrylate represented by the formula (1) wherein  $\text{R}^1$  is a hydrogen atom and  $\text{R}^2$  is a

methyl group]:

[0028]



The desired product was synthesized by the same procedure as in Example 1 except that 5-hydroxy-2,6-norbornanecarbolactone was replaced with 6-hydroxy-2,6-norbornanecarbolactone [S. Beckmann et al., Chem. Ber., Vol. 94, p. 48-58 (1961)] (yield = 30%).

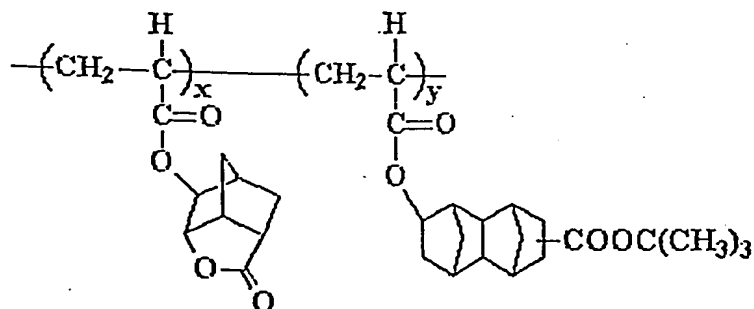
IR (KBr) 2880, 2982 ( $\nu$ C-H), 1716, 1774 ( $\nu$ C=O), 1619, 1629 ( $\nu$ C=C), 1188, 1208 ( $\nu$ C-O)  $\text{cm}^{-1}$

[0029]

#### Example 4

Synthesis of a polymer having the following structure [in the formula (2),  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$  are hydrogen atoms;  $R^4$  is a t-butoxycarbonyltetracyclo-[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]dodecyl group; and  $x = 0.7$ ,  $y = 0.3$  and  $z = 0$ ]:

[0030]



In a 100 ml round-bottom flask equipped with a reflux condenser, 2.5 g of the acrylate obtained in Example 1 and 1.71 g of t-butoxycarbonyltetracyclododecyl acrylate were dissolved in 23 ml of dry tetrahydrofuran, and to the mixture, 113 mg (30 mmol/l) of AIBN was added, followed by stirring at 60 to 65°C under an argon atmosphere. After 2 hours, the reaction mixture was allowed to cool and then poured into 400 ml of methanol, and the deposited precipitate was collected by filtration. Furthermore, the reprecipitation/purification was carried out again to obtain 1.98 g of the desired polymer (yield = 47%). In this case, a copolymerization ratio was 70:30 on the basis of an integration ratio of <sup>1</sup>H-NMR (x = 0.7, y = 0.3). A weight-average molecular weight (M<sub>w</sub>) of the polymer by GPC analysis was 10800 (in terms of a polystyrene), and its degree of dispersion (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) was 1.88.

[0031]

#### Examples 5 and 6

Polymerization was carried out in the same manner as in Example 4 except that a feed ratio of monomers was changed. Table 2 shows the feed ratios of the monomers, copolymerization ratios (x/y) of polymers, and weight-average molecular weights of the obtained copolymers.

[0032]

#### Table 2

	Feed Ratio	x/y	Weight-Average Molecular Weight
Example 5	0.5/0.5	0.49/0.51	13300
Example 6	0.35/0.65	0.35/0.65	11500

#### Examples 7 and 8

Polymerization was carried out in the same manner as in Example 4 except that an amount (concentration) of AIBN was changed. Table 3 shows copolymerization ratios (x/y) of polymers, weight-average molecular weights of the obtained copolymers, and the like.

[0033]

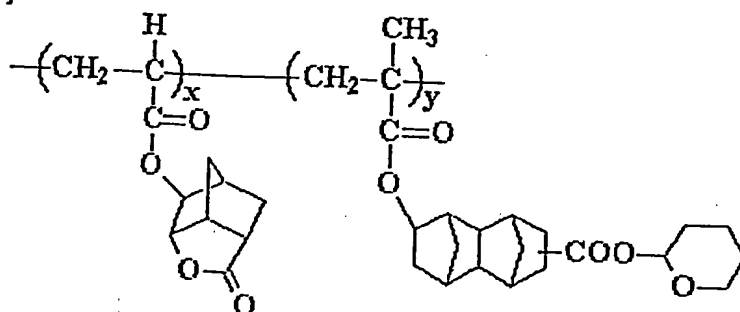
Table 3

	AIBN Concentration	x/y	Weight-Average Molecular Weight
Example 7	5 mmol/l	0.7/0.3	154000
Example 8	70 mmol/l	0.69/0.31	3200

#### Example 9

Synthesis of a polymer having the following structure [in the formula (2),  $R^1$  and  $R^2$  are hydrogen atoms;  $R^3$  is a methyl group;  $R^4$  is a tetrahydropyranyloxycarbonyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] dodecyl group; and  $x = 0.7$ ,  $y = 0.3$  and  $z = 0$ ]:

[0034]



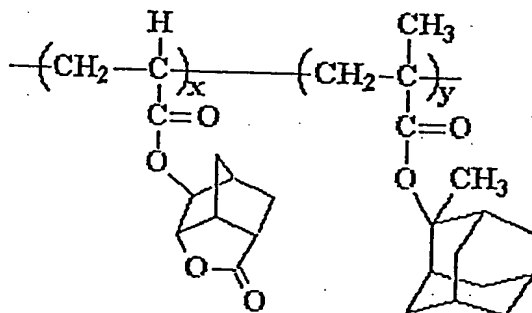
The desired polymer was synthesized by the same procedure as in Example 4 except that t-butoxycarbonyltetracyclododecyl acrylate was replaced with tetrahydropyranyloxycarbonyltetracyclododecyl methacrylate. Yield = 52%, Mw = 12000, and Mw/Mn = 1.75.

[0035]

#### Example 10

Synthesis of a polymer having the following structure [in the formula (2), R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are hydrogen atoms; R<sup>3</sup> is a methyl group; R<sup>4</sup> is a 2-methyl-2-adamantyl group; and x = 0.7, y = 0.3 and z = 0]:

[0036]



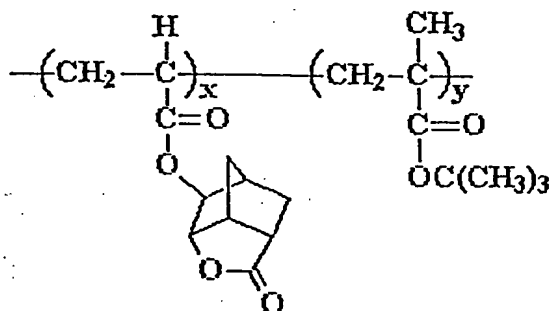
The desired polymer was synthesized by the same procedure as in Example 4 except that t-butoxycarbonyltetracyclododecyl acrylate was replaced

with 2-methyl-2-adamantyl methacrylate. Yield = 42%, Mw = 9500, and Mw/Mn = 1.96.

#### Example 11

Synthesis of a polymer having the following structure [in the formula (2), R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are hydrogen atoms; R<sup>3</sup> is a methyl group; R<sup>4</sup> is t-butyl methacrylate; and x = 0.7, y = 0.3 and z = 0]:

[0037]



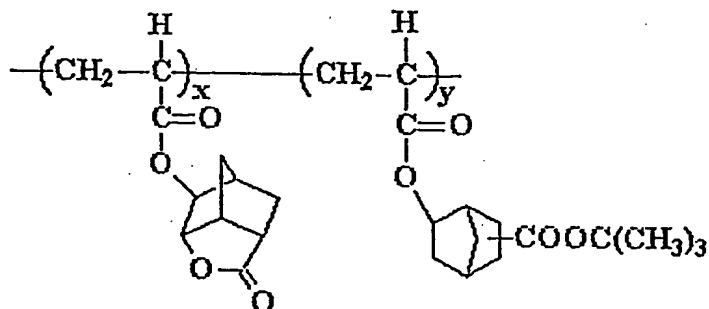
The desired polymer was synthesized by the same procedure as in Example 4 except that t-butoxycarbonyltetracyclododecyl acrylate was replaced with t-butyl methacrylate. Yield = 60%, Mw = 8400, and Mw/Mn = 1.74.

#### Example 12

Synthesis of a polymer having the following structure [in the formula (2), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are hydrogen atoms; R<sup>4</sup> is a t-butoxycarbonylnorbornyl group; and x = 0.7, y = 0.3 and z = 0]:

[0038]



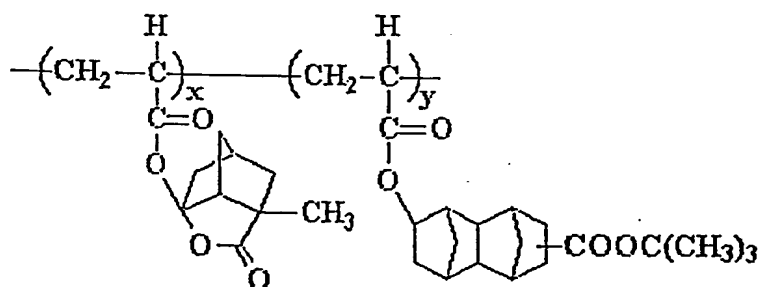


The desired polymer was synthesized by the same procedure as in Example 4 except that t-butoxycarbonyltetracyclododecyl acrylate was replaced with t-butoxycarbonylnorbornyl acrylate. Yield = 44%, Mw = 9100, and Mw/Mn = 1.72.

#### Example 13

Synthesis of a polymer having the following structure [in the formula (2), R<sup>1</sup> and R<sup>3</sup> are hydrogen atoms; R<sup>2</sup> is a methyl group; R<sup>4</sup> is a t-butoxycarbonyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]dodecyl group; and x = 0.7, y = 0.3 and z = 0]:

[0039]



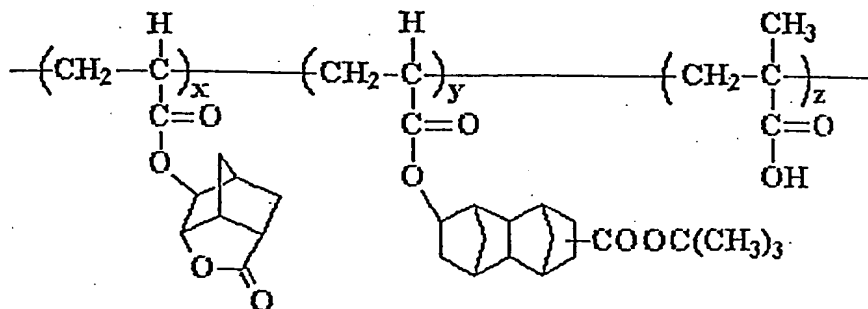
The desired polymer was synthesized by the same procedure as in Example 4 except that the acrylate obtained in Example 1 was replaced with the acrylate obtained in Example 3. Yield = 60%, Mw = 11300, and Mw/Mn = 1.88.

[0040]

Example 14

Synthesis of a polymer having the following structure [in the formula (2),  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$  are hydrogen atoms;  $R^4$  is a t-butoxycarbonyltetracyclo [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]dodecyl group;  $R^5$  is a methyl group;  $R^6$  is a hydrogen atom; and  $x = 0.6$ ,  $y = 0.3$  and  $z = 0.1$ ]:

[0041]



In a 100 ml round-bottom flask equipped with a reflux condenser, 3 g of the acrylate obtained in Example 1, 2.39 g of t-butoxycarbonyltetracyclododecyl acrylate and 0.207 g of methacrylic acid were dissolved in 30 ml of dry tetrahydrofuran, and to the mixture, 147 mg (30 mmol/l) of AIBN was added, followed by stirring at 60 to 65°C under an argon atmosphere. After 2 hours, the reaction mixture was allowed to cool and then poured into 500 ml of methanol, and the deposited precipitate was collected by filtration. Furthermore, the reprecipitation/ purification was carried out again to obtain 2.35 g of the desired polymer (yield = 42%). In this case, a copolymerization ratio was 60:30:10 on the

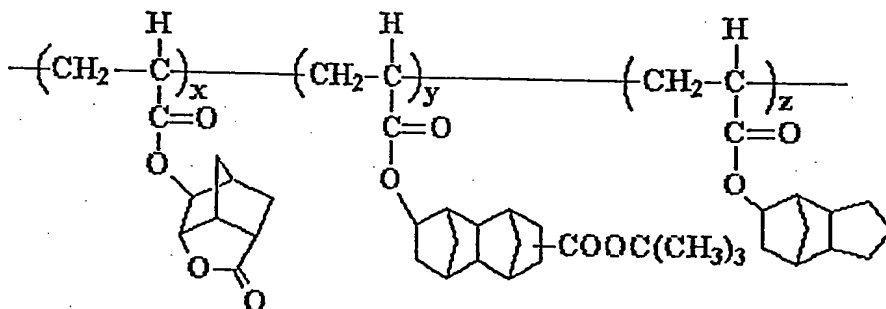
this case, a copolymerization ratio was 60:30:10 on the basis of an integration ratio of  $^1\text{H-NMR}$  ( $x = 0.6$ ,  $y = 0.3$ ,  $z = 0.1$ ).  $M_w = 9700$ , and  $M_w/M_n = 1.74$ .

[0042]

#### Example 15

Synthesis of a polymer having the following structure [in the formula (2),  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^5$  are hydrogen atoms;  $R^4$  is a t-butoxycarbonyltetracyclo [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]dodecyl group;  $R^6$  is a tricyclodecyl group; and  $x = 0.6$ ,  $y = 0.3$  and  $z = 0.1$ ]:

[0043]

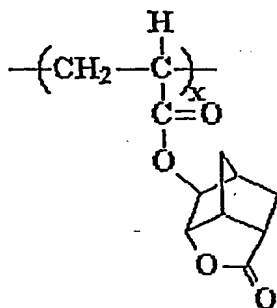


The desired polymer was synthesized by the same procedure as in Example 14 except that methacrylic acid was replaced with tricyclodecyl acrylate (trade name FA-513A, made by Hitachi Chemical Co., Ltd.). Yield = 57%,  $M_w = 13700$ , and  $M_w/M_n = 2.13$ .

#### Example 16

Synthesis of a polymer having the following structure [in the formula (2),  $R^1$  and  $R^2$  are hydrogen atoms; and  $x = 1$  and  $y = z = 0$ ]:

[0044]



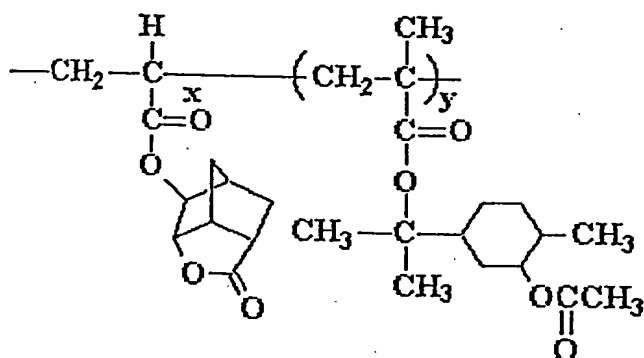
In a 50 ml round-bottom flask equipped with a reflux condenser, 3 g of the acrylate obtained in Example 1 were dissolved in 16 ml of dry tetrahydrofuran, and to the mixture, 79 mg (30 mmol/l) of AIBN was added, followed by stirring at 60 to 65°C under an argon atmosphere. After 1 hour, the reaction mixture was allowed to cool and then poured into 200 ml of methanol, and the deposited precipitate was collected by filtration. Furthermore, the reprecipitation/purification was carried out again to obtain 1.8 g of the desired polymer (yield = 60%). In this case,  $M_w = 7100$  and  $M_w/M_n = 2.05$ .

[0045]

#### Example 17

Synthesis of a polymer having the following structure [in the formula (2),  $R^1$  and  $R^2$  are hydrogen atoms;  $R^3$  is a methyl group;  $R^4$  is a 2-acetoxymethyl group; and  $x = 0.7$ ,  $y = 0.3$  and  $z = 0$ ]:

[0046]



The desired polymer was synthesized by the same procedure as in Example 4 except that t-butoxycarbonyltetracyclododecyl acrylate was replaced with 2-acetoxymethyl methacrylate (which is mentioned in Japanese Patent Application Laid-Open No. 335603/1996). Yield = 52%, Mw = 8600, and Mw/Mn = 1.77.

[0047]

#### Example 18

(Evaluation of the etching resistance of a polymer)

2 g of the polymer (resin) obtained in Example 5 were dissolved in 10 g of propylene glycol monomethyl ether acetate, and then filtered through a 0.2  $\mu\text{m}$  Teflon filter. Next, the filtered mixture was applied onto a 3-inch silicon substrate by spin coat, and then baked at 90  $^{\circ}\text{C}$  for 60 seconds on a hot plate to form a thin film having a thickness of 0.7  $\mu\text{m}$  thereon. An etching velocity of the thus obtained film to a  $\text{CF}_4$  gas was measured by the use of a DEM 451 reactive ion etching (RIE) device made by Nichiden Aneluva Co., Ltd. (etching conditions: power = 100 W, pressure = 5 Pa, gas flow rate

= 30 sccm). The results are shown in Table 4. Similarly, an etching velocity of the polymer (resin) obtained in Example 15 was also measured. As comparative examples, there are also shown the results of a novolak resist (PFI-15A, made by Sumitomo Chemical Co., Ltd.), a poly(p-vinylphenol) which is used as a base resin for a KrF resist, and a poly(methyl methacrylate) coating film which is a resin not having an alicyclic hydrocarbon group in a molecular structure. Incidentally, the etching rate was normalized on the basis of the novolak resist.

[0048]

Table 4

	Etching Velocity (Relative Ratio)
Example 5	1.15
Example 15	1.15
Poly(methylmethacrylate)	1.9
Poly(p-vinylphenol)	1.2
Novolak Resist (PFI-15A)	1

It was apparent from the above-mentioned results that the polymer (resin) of the present invention had the low etching rate to the  $\text{CF}_4$  gas, and so the polymer was excellent in dry etching resistance.

[0049]

Example 19

(Evaluation of the transparency of a polymer)

2.5 g of the polymer (resin) obtained in Example 5 were dissolved in 10 g of propylene glycol monomethyl ether acetate, and then filtered through a 0.2  $\mu\text{m}$  Teflon filter. Next, the filtered mixture was applied onto a 3-inch quartz substrate by spin coat, and then baked at 90° C for 60 seconds on a hot plate to form a thin film having a thickness of 1  $\mu\text{m}$ . A transmittance of the thus obtained thin film at 193.4 nm which was a central wavelength of an ArF excimer laser light was measured by the use of an ultraviolet visible spectrophotometer. Similarly, the transmittance of the polymer (resin) obtained in Example 15 was also measured.

The transmittance of the polymer obtained in Example 5 was 54%/ $\mu\text{m}$ , and that of the polymer obtained in Example 15 was 55%/ $\mu\text{m}$ . It was confirmed from these results that the polymer of the present invention had a transparency which permitted the polymer to be utilized as a single layer resist.

[0050]

Example 20

(Evaluation of the patterning of a resist using a polymer)

A resist comprising the following composition was

prepared:

- (a) 2 g of the polymer (Example 5)
- (b) 0.02 g of a photo-acid generator  
[triphenylsulfonium triflate (TPS)]
- (c) 11.5 g of propylene glycol monomethyl ether  
acetate

The mixture of the above-mentioned components was filtered through a 0.2  $\mu\text{m}$  Teflon filter to prepare a resist. This resist was applied onto a 4-inch silicon substrate by spin coat, and then baked at 130°C for 1 minute on a hot plate to form a thin film having a thickness of 0.4  $\mu\text{m}$ . The thus obtained wafer having the film thereon was stillly put in a close type exposure experimental machine sufficiently purged with nitrogen. A mask formed by depicting a pattern with chromium on a quartz plate was closely attached onto the resist film, and this film was then irradiated through the mask with an ArF excimer laser light. Afterward, the resist film was immediately baked at 110°C for 60 seconds on the hot plate, and development was then carried out at a liquid temperature of 23°C for 60 seconds with a 2.38% aqueous TMAH solution in accordance with an immersion method. In succession, a rinse treatment was done for 60 seconds with pure water. As a result, the exposed portion alone on the resist film was dissolved and removed with the developing solution to obtain a positive pattern. A



resist using the polymer obtained in Example 15 was also evaluated in the same manner. Table 5 shows the results of sensitivity and resolution.

[0051]

Table 5

	Resolution ( $\mu\text{mL/S}$ )	Sensitivity ( $\text{mJ/cm}^2$ )
Resist Including Polymer of Example 5	0.19	6.5
Resist Including Polymer of Example 15	0.20	7

It was apparent from the above-mentioned results that the photoresist material using the polymer of the present invention had excellent resolution properties. In addition, since a phenomenon such as pattern peeling was not observed, it could be confirmed that the photoresist material was also excellent in adhesive properties to the substrate.

[0052]

[Effect of the Invention]

As is apparent from the above explanation, the polymer of the present invention is excellent in dry etching resistance and transparency, and the resist material using the polymer of the present invention is

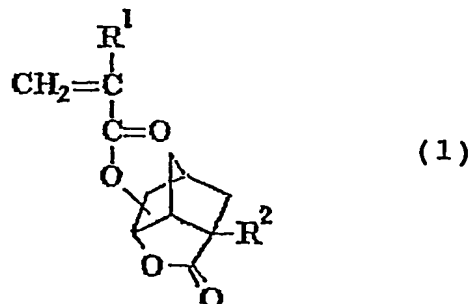
excellent in resolution and adhesive properties to the substrate, whereby the formation of a fine pattern necessary to manufacture semiconductor elements is possible.

[Name of document] Abstract

[Abstract]

[Problem] There is provided a photoresist composition which, in a photoresist material for lithography using a light of 220 nm or less, is excellent in transparency against exposure light, has excellent etching resistance and adhesive properties to the substrate.

[Means for solving the Problem] A composition comprising a polymer obtained by polymerizing a polymer precursor comprising a (meth)acrylate derivative represented by the formula (1):



wherein R1 and R2 are each a hydrogen atom or a methyl group.

[Drawing to be published] None